

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018095

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-408486  
Filing date: 08 December 2003 (08.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

29.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 8日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-408486  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-408486]

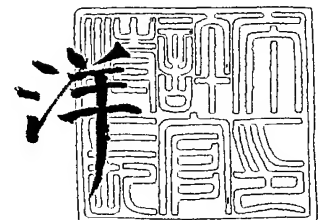
出願人 トヨタ自動車株式会社  
Applicant(s):



2005年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3120333

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA14G221  
【提出日】 平成15年12月 8日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 青山 智  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 伊藤 直樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 佐藤 博道  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003207  
    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000028  
    【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所  
    【代表者】 下出 隆史  
    【電話番号】 052-218-5061  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 133917  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0105457

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

水素透過性金属を含有する水素透過性金属層と、該水素透過性金属層上に配設されると共にプロトン伝導性を有する電解質層と、を備える燃料電池の製造方法であって、

(a) 前記水素透過性金属層上に前記電解質層を形成する工程と、

(b) 前記 (a) 工程で形成した前記電解質層上に、導電性を有する導電層を、前記電解質層が有する微細孔を介した前記水素透過性金属層との間の電氣的な接続を遮断するように形成する工程と

を備える燃料電池の製造方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記導電層は電極である

燃料電池の製造方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、前記電解質層上に向かって、前記電解質層に垂直な方向に導電性材料を放出し、前記電解質層よりも薄い前記導電層を形成することにより実行される

燃料電池の製造方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、前記電解質層が有する前記微細孔内に露出する前記水素透過性金属層表面への導電性材料の付着が遮られる角度で、前記電解質層上に向かって前記導電性材料を放出し、前記導電層を形成することにより実行される

燃料電池の製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 3 または 4 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、真空蒸着法により前記導電性層を形成する

燃料電池の製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、

(b-1) 前記電解質層が有する前記微細孔内に、絶縁性物質から成ると共に、前記電解質層が有する前記微細孔内に露出する前記水素透過性金属層表面と前記微細孔の外部との間の接続を遮る絶縁部を形成する工程と、

(b-2) 前記 (b-1) 工程で前記絶縁部を形成した前記電解質層上に、前記導電層を形成する工程と

を備える燃料電池の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b-1) 工程は、前記微細孔内に、絶縁性微粒子を埋め込んで前記絶縁部を形成する

燃料電池の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 6 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b-1) 工程は、前記微細孔内を絶縁性物質でめっきして、前記絶縁部を形成する

燃料電池の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 6 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b-1) 工程は、

(b-1-1) 酸化されると絶縁性物質となる金属によって前記微細孔内を被覆して、金属被覆層を形成する工程と、

(b-1-2) 前記金属被覆層を酸化させて前記絶縁部を形成する工程とを備える燃料電池の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、前記 (b) 工程は、

(b-1) 前記電解質層が有する前記微細孔内に、微粒子を埋め込む工程と、

(b-2) 前記 (b-1) 工程で前記微粒子を埋め込んだ前記電解質層上に、前記導電層を形成する工程と、

(b-3) 前記 (b-2) 工程の後に、前記微細孔内から前記微粒子を除去する工程とを備える

燃料電池の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b-3) 工程は、前記微粒子を化学的な方法により除去する燃料電池の製造方法。

【請求項 12】

請求項 10 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b-3) 工程は、前記微粒子を物理的な方法により除去する燃料電池の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、

(b-1) 前記電解質層上に、該電解質層を覆う保護層を形成する工程と、

(b-2) 前記保護層上に、前記導電層を形成する工程とを備える燃料電池の製造方法。

【請求項 14】

請求項 13 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、さらに、

(b-3) 前記保護層を除去すると共に、前記導電層を前記電解質層に固着させる工程を備える

燃料電池の製造方法。

【請求項 15】

請求項 13 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記保護層は、プロトン伝導性を有する絶縁性物質によって形成される燃料電池の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、前記電解質層が有する前記微細孔の幅よりも粒径の大きな導電性材料を用いて前記電解質層を被覆することにより、前記導電層を形成する

燃料電池の製造方法。

【請求項 17】

請求項 16 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、アークイオンプレATING、エマルジョンデポジションおよびクラスタービームデポジションから選択されるいずれかの方法を用いて、前記導電性材料により前記電解質層を被覆する

燃料電池の製造方法。

【請求項 18】

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、前記電解質層上に、前記導電層を形成するための導電性物質を含有し、前記電解質層が有する前記微細孔内への侵入が抑えられる所定の粘度を有するペーストを塗布する工程を含む

燃料電池の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 または 2 記載の燃料電池の製造方法であって、

前記 (b) 工程は、

(b-1) 導電性材料によって形成される導電性膜を作製する工程と、

(b-2) 前記導電性膜を前記電解質層上に転写して、前記導電層を形成する工程とを備える燃料電池の製造方法。

【請求項 2 0】

水素透過性金属を含有する水素透過性金属層と、該水素透過性金属層上に配設されると共にプロトン伝導性を有する電解質層と、を備える燃料電池であって、

請求項 1 ないし 1 9 いずれか記載の燃料電池の製造方法により製造された燃料電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池の製造方法および燃料電池

【技術分野】

【0001】

この発明は、燃料電池に関し、詳しくは、電解質層と共に水素透過性金属層を備える燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々な種類の燃料電池が提案されている。例えば、特許文献1には、プロトン伝導性を有する電解質層のアノード側に、水素透過性を有するパラジウム系金属膜を配設した燃料電池が開示されている。このような燃料電池は、例えば、金属薄膜である水素透過性金属層上に、セラミックなどの固体電解質層を成膜することによって製造することができる。

【0003】

【特許文献1】 特開平5-299105号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、固体電解質層を薄く緻密に形成することは困難であり、固体電解質においてマイクロクラックやピンホール等の微細孔が発生する可能性がある。水素透過性金属層上に電解質層を形成し、さらにその上に電極等の導電性を有する層を形成する場合に、微細孔内に電極材料などの導電性材料が入り込むと、導電性を有する層と水素透過性金属層との間が短絡し、電池性能が低下する可能性がある。

【0005】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、電解質層に発生する微細孔に起因して燃料電池内部で短絡が生じるのを防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、水素透過性金属を含有する水素透過性金属層と、該水素透過性金属層上に配設されると共にプロトン伝導性を有する電解質層と、を備える燃料電池の製造方法であって、

(a) 前記水素透過性金属層上に前記電解質層を形成する工程と、

(b) 前記(a)工程で形成した前記電解質層上に、導電性を有する導電層を、前記電解質層が有する微細孔を介した前記水素透過性金属層との間の電氣的な接続を遮断するように形成する工程と

を備えることを要旨とする。

【0007】

以上のように構成された本発明の燃料電池の製造方法によれば、電解質層がマイクロクラックやピンホール等の微細孔を有していても、水素透過性金属層との間の電氣的な接続を遮断するように導電層を形成することで、これらの微細孔において導電層と水素透過性金属層との間が短絡することがない。したがって、燃料電池内部の短絡に起因する燃料電池の性能低下を防止することができる。

【0008】

本発明の燃料電池の製造方法において、前記導電層は電極であることとしても良い。このような構成とすれば、水素透過性金属層と電極との間が短絡するのを防止することができる。

【0009】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記(b)工程は、前記電解質層上に向かって、前記電解質層に垂直な方向に導電性材料を放出し、前記電解質層よりも薄い前記導電層を形成することにより実行されることと

しても良い。

【0010】

このような構成とすれば、電解質層上に形成される導電層と、電解質層が有する微細孔内に形成される導電性材料から成る層とが不連続となるため、電解質層上に形成される導電層と水素透過性金属層との間の電氣的な接続が遮断された状態となり、短絡防止による効果を得ることができる。

【0011】

また、本発明の燃料電池の製造方法において、

前記(b)工程は、前記電解質層が有する前記微細孔内に露出する前記水素透過性金属層表面への導電性材料の付着が遮られる角度で、前記電解質層上に向かって前記導電性材料を放出し、前記導電層を形成することにより実行されることとしても良い。

【0012】

このような構成とすれば、電解質層が有する微細孔内に露出する水素透過性金属層上に導電性材料が付着しないことにより、水素透過性金属層との間の電氣的な接続が遮断された導電層を容易に得ることができ、導電層と水素透過性金属層との間が短絡することによる不都合を防ぐことができる。

【0013】

上記した本発明の燃料電池の製造方法において、前記(b)工程は、真空蒸着法により前記導電性層を形成することとしても良い。

【0014】

電解質層上に向かって所定の角度で導電性材料を放出するためには、導電性材料を一方向に放出する導電性材料放出源から導電性材料を放出する方法を用いることができる。このような方法としては、具体的には、スパッタ法やイオンプレーティングや真空蒸着法などの物理蒸着法(PVD)や、溶射などを挙げることができる。特に、上記スパッタ法やイオンプレーティングよりも真空度の高い条件下で成膜を行なう真空蒸着法を用いることが好ましい。より真空度の高い条件下で成膜することで、放出された導電性材料は、ほとんど互いに衝突することなく直進状態を保って電解質層に到達するため、微細孔の望ましくない箇所に電極材料が付着する可能性がより低くなり、導電層と水素透過性金属層との間の短絡をより確実に防止可能となる。

【0015】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記(b)工程は、

(b-1) 前記電解質層が有する前記微細孔内に、絶縁性物質から成ると共に、前記電解質層が有する前記微細孔内に露出する前記水素透過性金属層表面と前記微細孔の外部との間の接続を遮る絶縁部を形成する工程と、

(b-2) 前記(b-1)工程で前記絶縁部を形成した前記電解質層上に、前記導電層を形成する工程と

を備えることとしても良い。

【0016】

このような構成とすれば、電解質層が有する微細孔内に絶縁部を設けることにより、微細孔を介して導電層と水素透過性金属層との間が短絡するのを確実に防止可能となる。

【0017】

上記燃料電池の製造方法において、

前記(b-1)工程は、前記微細孔内に、絶縁性微粒子を埋め込んで前記絶縁部を形成することとしても良い。

【0018】

また、上記燃料電池の製造方法において、

前記(b-1)工程は、前記微細孔内を絶縁性物質でめっきして、前記絶縁部を形成することとしても良い。

【0019】



あるいは、上記燃料電池の製造方法において、

前記 (b-1) 工程は、

(b-1-1) 酸化されると絶縁性物質となる金属によって前記微細孔内を被覆して、金属被覆層を形成する工程と、

(b-1-2) 前記金属被覆層を酸化させて前記絶縁部を形成する工程とを備えることとしても良い。

【0020】

これらの方法により、電解質層が有する微細孔内に、効率良く絶縁部を形成することができる。

【0021】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記 (b) 工程は、

(b-1) 前記電解質層が有する前記微細孔内に、微粒子を埋め込む工程と、

(b-2) 前記 (b-1) 工程で前記微粒子を埋め込んだ前記電解質層上に、前記導電層を形成する工程と、

(b-3) 前記 (b-2) 工程の後に、前記微細孔内から前記微粒子を除去する工程とを備えることとしても良い。

【0022】

このような場合には、電解質層から微粒子を除去する際に、導電層において微粒子を覆う部分も除去可能となり、導電層と水素透過性金属層との間の絶縁性を確保する信頼性がさらに向上する。

【0023】

上記燃料電池の製造方法において、前記 (b-3) 工程は、前記微粒子を化学的な方法により除去することとしても良い。あるいは、上記燃料電池の製造方法において、前記 (b-3) 工程は、前記微粒子を物理的な方法により除去することとしても良い。いずれの場合にも、電解質層から微粒子を除去することにより、微細孔近傍から導電性材料が除去され、導電性と水素透過性金属層との間の絶縁性を確保する信頼性を高めることができる。

【0024】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記 (b) 工程は、

(b-1) 前記電解質層上に、該電解質層を覆う保護層を形成する工程と、

(b-2) 前記保護層上に、前記導電層を形成する工程とを備えることとしても良い。

【0025】

このような構成とすれば、導電層を形成するのに先立って電解質層上に保護層を形成するため、導電層を形成する際に電解質層が有する微細孔内に導電性材料が入り込むのを防止し、導電層と水素透過性金属層との間が短絡するのを防ぐことができる。

【0026】

上記燃料電池の製造方法において、

前記 (b) 工程は、さらに、

(b-3) 前記保護層を除去すると共に、前記導電層を前記電解質層に固着させる工程を備えることとしても良い。

【0027】

このような場合には、導電層と電解質層とが直接接すると共に、導電層と水素透過性金属層との間の絶縁性が確保された燃料電池を得ることができる。

【0028】

また、上記燃料電池の製造方法において、前記保護層は、プロトン伝導性を有する絶縁性物質によって形成されることとしても良い。

【0029】

このような構成とすれば、保護層は、電解質層と同様の機能を果たすことが可能となるため、保護層を取り除く必要がない。

【0030】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記（b）工程は、前記電解質層が有する前記微細孔の幅よりも粒径の大きな導電性材料を用いて前記電解質層を被覆することにより、前記導電層を形成することとしても良い。

【0031】

このような構成とすれば、電解質層が有する微細孔に導電性材料が入り込むのが抑えられるため、導電層と水素透過性金属層との間が短絡するのを防ぐことができる。

【0032】

上記本発明の燃料電池の製造方法において、

前記（b）工程は、アークイオンプレATING、エマルジョンデポジションおよびクラスタービームデポジションから選択されるいずれかの方法を用いて、前記導電性材料により前記電解質層を被覆することとしても良い。

【0033】

これらの方法を用いることで、導電性材料の粒径が、電解質層が有する微細孔の幅よりも大きくなるように調節することができる。

【0034】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記（b）工程は、前記電解質層上に、前記導電層を形成するための導電性物質を含有し、前記電解質層が有する前記微細孔内への侵入が抑えられる所定の粘度を有するペーストを塗布する工程を含むこととしても良い。

【0035】

このような構成とすれば、導電性物質を含有するペーストの粘度を調節することにより、導電層と水素透過性金属層との間の短絡を容易に防止可能となる。

【0036】

本発明の燃料電池の製造方法において、

前記（b）工程は、

（b-1）導電性材料によって形成される導電性膜を作製する工程と、

（b-2）前記導電性膜を前記電解質層上に転写して、前記導電層を形成する工程とを備えることとしても良い。

【0037】

このような構成とすれば、導電性材料を成膜して導電成膜を形成することにより、導電性材料を構成する粒子間の結合が強められるため、導電成膜を電解質層上に転写するとき、電解質層が有する微細孔内に導電性材料が入り込むのが抑えられ、導電層と水素透過性金属層との間の短絡が防止できる。

【0038】

本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、本発明の燃料電池の製造方法により製造された燃料電池などの形態で実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

- A. 燃料電池の構成：
- B. 製造方法：
- C. その他の実施例：
- D. 変形例：

【0040】

- A. 燃料電池の構成：

図1は、本発明の好適な一実施例である燃料電池を構成する単セル20の構成の概略を

表わす断面模式図である。単セル 20 は、水素透過性金属層 22 と電解質層 21 とから成る電解質部 23 と、電解質層 21 上に形成されるカソード電極 24 と、ガスセパレータ 27, 29 とを備えている。ガスセパレータ 27 と水素透過性金属層 22 との間には、水素を含有する燃料ガスが通過する単セル内燃料ガス流路 30 が形成されている。また、ガスセパレータ 29 とカソード電極 24 との間には、酸素を含有する酸化ガスが通過する単セル内酸化ガス流路 32 が形成されている。水素透過性金属層 22、電解質層 21 およびカソード電極 24 から成る構造を、以下、MEA (Membrane Electrode Assembly) 40 と呼ぶ。図 1 では単セル 20 を示したが、実際の本実施例の燃料電池は、図 1 の単セル 20 を複数積層したスタック構造を有している。なお、図示は省略しているが、スタック構造の内部温度を調節するために、各単セル間に、あるいは所定数の単セルを積層する毎に、冷媒の通過する冷媒流路を設けても良い。

#### 【0041】

水素透過性金属層 22 は、水素透過性を有する金属によって形成される層である。このような水素透過性金属層 22 は、例えば、パラジウム (Pd) または Pd 合金により形成することができる。あるいは、バナジウム (V) 等の 5 族金属 (V の他、ニオブ、タンタル等) または 5 族金属の合金を基材として、少なくともその一方の面 (単セル内燃料ガス流路 30 側) に Pd や Pd 合金層を形成した多層膜とすることができる。水素透過性金属層 22 において、少なくとも単セル内燃料ガス流路 30 側の表面を構成する Pd は、水素透過性金属層 22 を水素が透過する際に、水素分子を解離させる活性を有する。本実施例では、水素透過性金属層 22 は、アノード電極としての機能を果たす。

#### 【0042】

電解質層 21 は、プロトン伝導性を有する固体電解質から成る層である。電解質層 21 を構成する固体電解質としては、例えば、BaCeO<sub>3</sub>、SrCeO<sub>3</sub> 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができる。電解質層 21 は、緻密な水素透過性金属層 22 上に成膜されるため、十分な薄膜化が可能となる。したがって、固体酸化物の膜抵抗を低減することができる。従来の固体電解質型燃料電池の運転温度よりも低い温度である約 200 ~ 600℃ 程度で燃料電池を運転することができる。

#### 【0043】

カソード電極 24 は、電解質層 21 上に成膜された金属層であり、電気化学反応を促進する触媒活性を有する貴金属により形成されている。本実施例では、カソード電極 24 は Pd により形成されている。白金 (Pt) 等、水素透過性を有しない他種の貴金属によりカソード電極 24 を構成する場合には、カソード電極 24 を十分に薄く形成するなどにより、カソード電極 24 の外側 (単セル内酸化ガス流路 32 側) と電解質層 21 との間にガス透過性を確保すればよい。カソード電極 24 を形成するための工程は、本発明の要部に対応するものであり、後に詳しく説明する。

#### 【0044】

ガスセパレータ 27, 29 は、カーボンや金属などの導電性材料で形成されたガス不透過な部材である。ガスセパレータ 27, 29 の表面には、既述した単セル内燃料ガス流路 30 や単セル内酸化ガス流路 32 を形成するための所定の凹凸形状が形成されている。なお、図 1 に示した本実施例の単セル 20 においては、MEA 40 とガスセパレータとの間に、さらに、導電性と共にガス透過性を有する部材を配設する等の変形が可能である。

#### 【0045】

燃料電池に供給される燃料ガスとしては、炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスを用いても良いし、純度の高い水素ガスを用いても良い。また、燃料電池に供給される酸化ガスとしては、例えば空気を用いることができる。

#### 【0046】

B. 製造方法:

以下に、単セル 20 の製造方法として、水素透過性金属層 22、電解質層 21 およびカソード電極 24 から成る MEA 40 の製造工程を説明する。図 2 は、MEA 40 の製造工程を表わす説明図である。

## 【0047】

MEA40を作成する際には、まず、水素透過性金属層22を用意する(ステップS100)。水素透過性金属層22は、既述したように、Pdを含有する層、あるいは5族金属を含有する層を基材として、少なくともその一方の面上にPdを含有する層を有する金属膜として形成される。

## 【0048】

次に、ステップS100で用意した水素透過性金属層22上に、電解質層21を形成して電解質部23を作製する(ステップS110)。水素透過性金属層22が、5族金属を含有する層から成る基材の一方の面上にPdを含有する層を形成した構造を有する場合には、電解質層21は、5族金属を含有する層から成る基材側に形成される。この電解質層21は、水素透過性金属層22上に、既述した固体酸化物を生成させつつ成膜させることによって形成される。成膜の方法としては、例えば、物理蒸着法(PVD)、化学蒸着法(CVD)など種々の手法を用いることができる。電解質層21の厚みは、例えば、0.1~5 $\mu\text{m}$ とすることができる。

## 【0049】

その後、電解質層21上にカソード電極24を形成して(ステップS120)、MEA40を完成する。カソード電極24は、PVDにより形成する。具体的には、Pdを分子あるいはイオンの状態で一方向に放出するPd蒸着源から、電解質層21上に、電解質部23に略垂直な方向にPdを放出して形成する。なお、ステップS120においては、ステップS110で形成した電解質層21よりも厚みが薄くなるように、カソード電極24を形成する。さらに、カソード電極24の厚みは、1 $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。図3は、カソード電極24を形成する様子を模式的に表わす説明図であり、ピンホール等の微細孔およびその周囲の様子を拡大して示している。図3に示すように、Pd蒸着源から電解質層21にPdを放出することにより、電解質層21上にPd層が形成されると共に、電解質層21が微細孔を有する場合には、この微細孔の内部にもPd層が形成される。ここで、本実施例では、電解質層21上に向かって、電解質部23に垂直な方向にPdを吹き付けているため、Pd放出方向と平行な微細孔壁面(図3中に壁面Aとして破線で囲んで示す)にはPdが付着しない。また、形成されるPd層は、電解質層よりも厚みが薄くなるように形成されるため、結果的に、電解質層21上に形成されるPd層と、微細孔内に形成されるPd層とは、電氣的あるいは物理的に不連続な状態となる(図3参照)。

## 【0050】

燃料電池を組み立てる際にはさらに、図2に従って作製したMEA40を挟持するようにガスセパレータ27および29を配設して単セル20を形成し、さらにこの単セル20を所定数積層する。

## 【0051】

以上のように構成された燃料電池の製造方法によれば、電解質層21上に向かって、電解質層21に略垂直な方向にPdを吹きつけ、電解質層21上に電解質層21よりも薄いカソード電極24を形成するため、電解質層21がピンホール等の微細孔を有していても、カソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのを防止することができる。すなわち、電解質層21上に形成されるPd層と、微細孔内に形成されるPdとが不連続となるため、電解質層21上に形成されるPd層であるカソード電極24を、水素透過性金属層22との間の電氣的な接続が遮断されたものとすることができる。

## 【0052】

Pd等の電極材料を一方向に放出する方法としては、具体的には、スパッタ法やイオンプレーティングを挙げることができる。また、上記スパッタ法やイオンプレーティングよりも真空度の高い条件下で成膜を行なう真空蒸着法を用いることが、さらに好ましい。真空蒸着法とは、高真空条件下で電子ビーム加熱蒸着や抵抗加熱蒸着などにより成膜する方法であり、例えば $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$ Pa程度の圧力下とすることで、蒸着源から気化した電極材料は、ほとんど衝突することなく直進状態を保って電解質層21に到達できる。このような真空蒸着法によれば、電極材料蒸着源から電解質層21に向かって電極材料が放出

される際の直進性が高いため、微細孔の壁面に電極材料が付着する可能性がさらに低くなって、カソード電極 24 と水素透過性金属層 22 との間の短絡を、より確実に防止することができる。

#### 【0053】

上記実施例では、PVD について説明したが、PVD 以外であっても、電解質層 21 に略垂直な方向に電極材料を放出してカソード電極 24 を形成可能な方法であれば、同様の効果を得ることができる。PVD 以外の方法としては、溶射を挙げることができる。

#### 【0054】

C. その他の実施例:

C-1. 第2実施例:

図4は、第2実施例の燃料電池におけるMEA 40の製造方法の要部を模式的に表わす説明図である。第2実施例では、図2のステップS120に示したカソード電極24を形成する工程のみが第1実施例と異なっており、図4は、第2実施例におけるカソード電極24の形成の様子を示す。第2実施例においても、第1実施例と同様に、Pd等の電極材料を一方向に放出する電極材料放出源を用いて、電解質層21上にカソード電極24を形成する。このとき、図4に示すように、図2のステップS120に対応する工程として、電極材料放出源からの電極材料の放出を、電解質層21が有する微細孔内に露出する水素透過性金属層22表面への電極材料の付着が遮られる角度で行なう。

#### 【0055】

このような構成とすることで、電解質層21が有する微細孔内部において、カソード電極24と水素透過性金属層22との間が電氣的に接続されるのを防ぐことができる。ここでは、電解質層21に対する電極材料の吹きつけ方向を調節することにより、微細孔内壁において電極材料の層が形成されない領域(図3中に領域Bとして破線で囲んで示す)を形成している。これによって、第1実施例と同様に、カソード電極24を、水素透過性金属層22との間の電氣的な接続が遮断されたものにして、カソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡することによる電池性能の低下を防止することを可能としている。ここで、水素透過性金属層22との間で短絡が生じないカソード電極24を形成するために、どのような角度で電極材料を放出すべきかは、電解質層21が有する微細孔の幅(ピンホール径あるいはマイクロクラックの幅)や、電解質層21の厚みに応じて定まる。したがって、水素透過性金属層22との間で短絡を生じないカソード電極24を形成可能となるように、カソード電極24を形成する対象として用いる電解質層21に応じて、カソード電極24と水素透過性金属層22との間の短絡を充分に防止できる上記角度を、予め実験により求めることができる。所定の条件で形成された電解質層21を備える電解質部23に対して種々の角度でカソード電極を形成し、できあがったMEAに電圧を印可することで、水素透過性金属層22との間に短絡を生じないカソード電極を得るための上記角度を求めることができる。あるいは、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いることにより測定した細孔径の幅と電解質層21の厚みに基づいて、予め理論的に上記角度を求めることも良い。

#### 【0056】

なお、第2実施例に示したMEA 40の製造方法において、電極材料を一方向に放出して成膜する方法としては、第1実施例と同様の種々の方法を用いることができる。

#### 【0057】

C-2. 第3実施例:

図5は、第3実施例のMEA 140の要部を拡大して示す断面模式図である。MEA 140は、第1実施例と同様の燃料電池において、MEA 40に代えて用いられる。また、以下の実施例において、MEA 40と共通する部分には同じ参照番号を付している。MEA 140を作製する際には、図2のステップS100およびステップS110と同様にして電解質部23を形成した後、カソード電極24を形成するのに先立って、電解質層21が有する微細孔内に絶縁性粒子42を充填し、その後、絶縁性粒子42を微細孔内に充填した電解質層21を覆うように、カソード電極24を形成する。

## 【0058】

電解質層 21 が有する微細孔内に充填する絶縁性粒子 42 としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）や二酸化ケイ素（シリカ）からなる微粒子を用いることができる。これらの絶縁性粒子 42 は、電解質層 21 が有する微細孔の幅よりも小さい粒径を有していればよい。電解質層 21 が有する微細孔の幅は、既述したように走査型電子顕微鏡（SEM）等を用いることにより測定することが可能である。微細孔内への絶縁性粒子 42 の充填は、例えば吹き付けによって行なっても良いし、絶縁性粒子 42 を水などの溶剤を用いてペースト化したものを電解質層 21 上に塗布することによって行なっても良い。このように微細孔内に絶縁性粒子 42 を充填することで、微細孔内に露出する水素透過性金属層 22 表面と微細孔の外部との間の接続が遮断される。上記した絶縁性粒子 42 を充填する工程の後、電解質部 23 を水洗いするなどの方法により、電解質層 21 表面の絶縁性粒子 42 を取り除き、その後、電解質層 21 上にカソード電極 24 を形成する。カソード電極 24 を形成する方法としては、PVD、CVD、めっきなど、種々の方法が選択可能である。

## 【0059】

このような第 3 実施例の MEA 140 の製造方法によれば、電解質層 21 が有する微細孔においては、カソード電極 24 と水素透過性金属層 22 との間に絶縁性粒子 42 が介在するため、カソード電極 24 と水素透過性金属層 22 とが短絡するのを確実に防止することができる。

## 【0060】

C-3. 第 4 実施例:

図 6 は、第 4 実施例の MEA 240 の要部を拡大して示す断面模式図である。MEA 240 は、第 1 実施例と同様の燃料電池において、MEA 40 に代えて用いられる。MEA 240 を作製する際には、図 2 のステップ S100 およびステップ S110 と同様に電解質部 23 を形成した後、カソード電極 24 を形成するのに先立って、電解質層 21 が有する微細孔内に絶縁性被膜 44 を形成し、その後、絶縁性被膜 44 を微細孔内に形成した電解質層 21 を覆うように、PVD、CVD、めっきなどの方法によりカソード電極 24 を形成する。絶縁性被膜 44 は、電解質部 23 において電解質層 21 が形成される側の面だけに電気めっきを施すことにより形成することができる。すなわち、電解質部 23 における電解質層 21 が形成される面上に、セラミックスなどの絶縁性物質を電解析出させることにより、導電性を有しない電解質層 21 上には被膜を形成することなく、電解質層 21 に形成されて水素透過性金属層 22 表面の一部が露出する微細孔内に選択的に絶縁性被膜 44 を形成することができる。絶縁性被膜 44 は、アルミナやシリカ等の絶縁性物質により形成することができる。

## 【0061】

あるいは、スパッタ法やイオンプレーティング等により、アルミナやシリカ等の絶縁性物質の被膜を電解質層 21 上に形成することによって、電解質層 21 が有する微細孔内に絶縁性被膜 44 を形成することとしても良い。この場合には、上記のように電解質層 21 上に絶縁性物質の被膜を形成した後、電解質層 21 表面の絶縁性物質のみを、エッチング等により除去することで、微細孔内に絶縁性被膜 44 を形成することができる。絶縁性被膜 44 を形成した後は、第 3 実施例と同様に、電解質層 21 上にカソード電極 24 を形成する。

## 【0062】

第 4 実施例の MEA 240 の製造方法によれば、電解質層 21 が有する微細孔においては、カソード電極 24 と水素透過性金属層 22 との間に絶縁性被膜 44 が介在するため、カソード電極 24 と水素透過性金属層 22 とが短絡するのを確実に防止することができる。

## 【0063】

C-4. 第 5 実施例:

図 7 は、第 5 実施例の MEA 340 を作製する工程を示す説明図である。MEA 340

を作製する際には、まず、図2のステップS100およびステップS110と同様に電解質部23を形成する(図7(A))。その後、電解質層21が有する微細孔内に、金属層45を形成する(図7(B))。金属層45の形成は、電解質部23において電解質層21が形成される側の面だけに電気めっきを施すことによって、微細孔内に選択的に行なうことができる。ここで、金属層45を構成する金属としては、容易に酸化させることができ、酸化すると絶縁性を有するようになる金属を選択する。例えば、アルミニウムやケイ素によって金属層45を形成すればよい。

#### 【0064】

金属層45を形成すると、次に、この金属層45を酸化して絶縁化することによって、絶縁層46と成す(図7(C))。金属層45の酸化は、例えば、高温酸化雰囲気下に晒す、酸化用溶液暴露、酸化雰囲気下でのレーザアニーリング、電子ビーム加熱、あるいはマイクロ波加熱などにより行なうことができる。金属層45をアルミニウムあるいはケイ素によって形成したときには、それぞれ、絶縁性を有する酸化アルミニウムあるいは酸化ケイ素からなる絶縁層46が得られる。絶縁層46を形成すると、次に、絶縁層46および電解質層21を覆うように、PVD、CVD、めっきなどの方法によりカソード電極24を形成することで、MEA340が得られる(図7(D))。

#### 【0065】

第5実施例のMEA340の製造方法によれば、電解質層21が有する微細孔においては、カソード電極24と水素透過性金属層22との間に絶縁層46が介在するため、カソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのを確実に防止することができる。ここで、絶縁層46を設けるための金属層45は、電気めっきにより形成しているため、微細孔が、数原子程度の幅を有する極めて微細なものであっても、確実に微細孔を絶縁層46で塞ぎ、確実に短絡防止することができる。

#### 【0066】

C-5. 第6実施例:

図8は、第6実施例のMEA440を作製する工程を示す説明図である。MEA440を作製する際には、まず、図2のステップS100およびステップS110と同様に電解質部23を形成する(図8(A))。その後、電解質層21が有する微細孔内に、微細孔の幅よりも粒径が小さい微粒子47を充填し(図8(B))、微細孔内に微粒子47が充填された電解質層21を覆うように、PVD、CVD、めっきなどの方法によりカソード電極24を形成する(図8(C))。カソード電極24を形成した後に微粒子47を除去して、MEA440が完成される(図8(D))。

#### 【0067】

第6実施例のMEA440の製造方法によれば、電解質層21の微細孔に微粒子47を充填し、カソード電極24を形成した後に、この微粒子47を除去するため、完成されたMEA440において微細孔内に電解質の層が形成されることがない。したがって、カソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのを確実に防止することができる。

#### 【0068】

第6実施例において、微粒子47の除去は、化学的な方法により行なうことができる。例えば、微粒子47を、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂などの樹脂により形成し、カソード電極24を形成した電解質部23を、上記樹脂を溶解可能な溶剤に浸漬することによって、微粒子47を除去することができる。上記樹脂を溶解可能な溶剤としては、例えばアセトンを用いることができる。

#### 【0069】

また、第6実施例において、微粒子47の除去は、物理的な方法により行なうことができる。例えば、カソード電極24を形成した電解質部23に対して、液中で超音波をかけるなどの方法により振動を加えて、微粒子47を除去することとすればよい。あるいは、カソード電極24を形成した電解質部23のカソード電極24側に、略垂直方向から風を当てて、風圧により微粒子47を除去することとしても良い。また、カソード電極24を形成した電解質部23のカソード電極24側に対して、微細孔の幅よりも小さい粒径の粒



子を吹き付け、微細孔内の微粒子 47 を除去することとしても良い。微粒子 47 は、最終的には除去するものであるため、導電性を有していても絶縁性であっても良く、物理的除去が確実にこなえるように機械的な付着力が小さいものを選択することが好ましい。例えば、酸化アルミニウムから成る微粒子を用いることができる。

#### 【0070】

C-6. 第7実施例:

図9は、第7実施例のMEA540を作製する工程を示す説明図である。MEA540を作製する際には、まず、図2のステップS100およびステップS110と同様に電解質部23を形成する(図9(A))。その後、電解質層21上に、電極材料が微細孔内に侵入するのを防止するための保護層48を形成し(図9(B))、保護層48の上にカソード電極24を形成する(図9(C))。カソード電極24を形成した後に全体を焼成することによって、保護層48が除去されると共にカソード電極24と電解質層21とが焼結され(図9(D))、MEA540が完成される。

#### 【0071】

ここで、保護層48は、焼成工程等の後の処理で除去可能であれば良く、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂などから成る有機系ペーストを塗布することによって形成すればよい。なお、上記有機系ペーストの粘度を十分に高くすることによって、後の工程でカソード電極24を電解質層21に焼結したときに、カソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのをより確実に防止可能となる。

#### 【0072】

また、図9(C)に示す工程では、保護層48上に、電極材料微粒子を含有するペーストを塗布することによって、カソード電極24を形成することができる。電極材料としては、PdやPt等、触媒活性を有する貴金属を用いればよい。このような構成とすれば、焼成を行なうことで、電解質層21に固着される多孔質なカソード電極24を得ることができる。あるいは、めっき処理を行ない、上記触媒活性を有する貴金属薄膜を設けることによって、カソード電極24を形成することとしても良い。

#### 【0073】

第7実施例のMEA440の製造方法によれば、カソード電極24を形成する際に、カソード電極24と電解質部23との間に保護層48を介在させるため、電解質層21が微細孔を有する場合にも、微細孔においてカソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのを防止することができる。

#### 【0074】

C-7. 第8実施例:

第7実施例では、カソード電極24を形成する際に電解質部23との間に保護層48を介在させ、カソード電極24を形成した後に保護層48を除去することとしたが、除去しない保護層48を設けることも可能である。このような構成を第8実施例として以下に説明する。

#### 【0075】

第8実施例では、図9(A)～(C)と同様の工程により、電解質部23上に保護層48およびカソード電極24を形成するが、保護層48は、プロトン伝導性を有する材料により形成する。保護層48は、例えば、電解質層21と同様のセラミックスプロトン導電体の微粒子を含有するペーストを塗布することによって形成することができるが、必ずしも電解質層21と同種のプロトン導電体により形成する必要はない。

#### 【0076】

上記ペーストを塗布した後は、一旦全体を焼成して多孔質な保護層48を完成した後に、めっき処理などによりさらにカソード電極24を形成すればよい。あるいは、上記保護層48を形成するためのペーストを塗布した後に、さらに、カソード電極24を形成するための電極材料を含有するペーストを塗布し、その後全体を焼成して、MEAを完成しても良い。

#### 【0077】



第8実施例のMEAの製造方法によれば、カソード電極24を形成する際に、カソード電極24と電解質部23との間に保護層48を介在させるため、電解質層21が微細孔を有する場合にも、微細孔においてカソード電極24と水素透過性金属層22とが短絡するのを防止することができる。さらに、第8実施例では保護層48を除去しないため、カソード電極24と水素透過性金属層22との短絡をより確実に防止できる。ここで、第8実施例で設けた保護層48は、プロトン伝導性を有するため、燃料電池が発電を行なう際には、電解質層21と同様に電解質の一部として機能する。

#### 【0078】

C-8. 第9実施例:

図10は、第9実施例のMEA640を作製する工程の要部を示す説明図である。MEA640を作製する際には、まず、図2のステップS100およびステップS110と同様に電解質部23を形成し、その後、電解質層21上にカソード電極624を形成する。ここで、カソード電極624は、電解質層21が有する微細孔の幅よりも粒径の大きな粒子を用いて形成する。図10は、PVDを利用して、上記粒径の大きな粒子によってカソード電極624を形成する様子を示す。

#### 【0079】

粒径の大きな粒子によってカソード電極624を形成する方法としては、例えば、ドロップレットも含め様々な大きさのクラスターを生成するアークイオンプレーティングや、クラスタービームデポジションが有効である。アークイオンプレーティングによれば、通常は成膜時の粒径を数nm以上とすることができ、クラスタービームデポジションによれば、通常は成膜時の粒径を数 $\mu$ m以上とすることができ、また、それぞれの方法において、印可電圧等の成膜時の条件を調節することで、成膜時の粒径をさらに制御することが可能となる。したがって、電解質層21が有する微細孔の幅や成膜時のコストを考慮しつつ、カソード電極624を形成するための方法を上記成膜方法から選択し、電圧などの成膜条件を適宜設定すればよい。また、これらの方法によりカソード電極624を形成する際に、ウィーンフィルタによってクラスターサイズを選択すれば、成膜時の粒径をより所望の大きさに近づけることができる。このような製造方法により、成膜時の粒径を数nm～数 $\mu$ mの間でコントロールすることで、電極材料を微細孔内に入り込ませることなくカソード電極624を形成することが可能となる。

#### 【0080】

第9実施例のMEA640の製造方法によれば、微細孔の幅よりも粒径の大きな粒子を用いてカソード電極624を形成するため、カソード電極624と水素透過性金属層22とが短絡するのを防止することができる。

#### 【0081】

なお、微細孔の幅よりも粒径の大きな粒子を用いてカソード電極624を形成する方法としては、PVD以外の方法を用いることとしても良い。例えば、Pt等の貴金属から成る電極材料を、微細孔の幅よりも粒径の大きな微粒子の状態を用意し、焼成により除去可能な水などの溶媒を用いてペースト化する。このペーストを電解質層21上に塗布し、焼成によって溶媒を除去して多孔質体を形成することによって、カソード電極624を形成することとしてもよい。あるいは、大きな粒子を選択的に生成できる方法として、ゾルゲル法やエマルジョン法といった液相法を適用して、カソード電極624を形成することとしても良い。

#### 【0082】

C-9. 第10実施例:

図11は、第10実施例のMEA740を作製する工程の要部を示す説明図である。MEA740を作製する際には、まず、図2のステップS100およびステップS110と同様に電解質部23を形成し、その後、電解質層21上にカソード電極724を形成する。ここで、カソード電極724は、Pt等の貴金属から成る微粒子を、焼成により除去可能な水などの溶媒を用いてペースト化した状態で、電解質層21上に塗布し、焼成によって溶媒を除去して多孔質体とすることによって形成される。このとき、上記ペーストは、

充分に高い粘度に調製することによって、電解質層 21 上に塗布したときに、電解質層 21 が有する微細孔内に入り込んで水素透過性金属層 22 と接触するのを防止する。ペーストの粘度は、ペーストの構成状態（用いる溶媒の種類、ペースト中における微粒子の含有量、微粒子を構成する貴金属の種類、貴金属微粒子の粒径など）、あるいはペーストの温度によって調節することができる。一般に、温度が高いほど粘度は低くなる。したがって、水素透過性金属層 22 との間で短絡を生じないカソード電極 724 を形成するためには、望ましいペーストの構成状態および／またはペースト温度を、予め実験的に求めておけばよい。すなわち、所定の条件で作製され、所定の厚さを有すると共に所定範囲の幅に形成された微細孔を有する電解質層を備える電解質部 23 に対して、種々のペーストの構成状態および／またはペースト温度でカソード電極を形成し、短絡を生じないカソード電極が形成されるペーストの条件を定めておけばよい。図 11 は、電解質層 21 上にペーストを塗布した状態を表わす。図 11 (A) は、上記のように粘度を調節したペーストを塗布した様子を示し、図 11 (B) は、より粘度が低いペーストを塗布したときに、ペーストが水素透過性金属層 22 と接触する様子を示す。ペーストを塗布した後は、全体を焼成してペースト中の溶剤を除去することで、塗布したペースト層を多孔質なカソード電極 724 とすることができる。

#### 【0083】

このような製造方法によれば、ペーストの粘度を調節することで、電解質層 21 上に塗布したペーストが微細孔内に入り込むのを防止できるため、カソード電極 624 と水素透過性金属層 22 とが短絡するのを防ぐことができる。本実施例では、ペーストの粘度を調節することによって、ペーストが微細孔内に入り込むのを抑えているため、第 9 実施例のように、ペーストを作製するための貴金属粒子の粒径を所定値以上に揃える必要もない。

#### 【0084】

C-10. 第 11 実施例:

図 12 は、第 11 実施例の MEA840 を作製する工程を示す説明図である。MEA840 を作製する際には、まず、所定の転写板 50 上に、カソード電極 824 を形成するための電極材料層 52 を成膜する（図 12 (A)）。また、これとは別に、図 2 のステップ S100 およびステップ S110 と同様に電解質部 23 を形成する（図 12 (B)）。その後、電解質層 21 上に転写板 50 上の電極材料層 52 を重ね合わせて、電解質層 21 上に電極材料層 52 を転写し、電極材料層 52 をカソード電極 824 と成すことで（図 12 (C)）、MEA840 が完成される（図 12 (D)）。

#### 【0085】

ここで、電極材料層 52 を形成するには、例えば、PVD や CVD により、Pt や Pd 等の貴金属から成る金属薄膜を、転写板 50 上に形成すればよい。この場合、金属薄膜を Pd によって形成する場合には、緻密膜としても良いし十分に薄く形成することによって多孔質膜としても良い。あるいは、金属薄膜を、水素透過性を有しない Pt 等の貴金属によって形成する場合には、多孔質膜とすればよい。また、スラリーコートやスクリーン印刷により、上記貴金属から成る微粒子を含有する層を電極材料層 52 として転写板 50 上に形成することとしても良い。

#### 【0086】

電極材料層 52 の電解質層 21 上への転写は、加熱および／または加圧により行なうことができる。電極材料層 52 を、金属薄膜として形成した場合には、電極材料層 52 を電解質層 21 上に転写することで、カソード電極 524 が形成される。電極材料層 52 を、スラリーコートやスクリーン印刷により形成した場合には、転写に先立って、あるいは転写の後に焼成を行ない電極材料層 52 中の溶剤を除去することで、多孔質なカソード電極 524 を形成することができる。

#### 【0087】

第 11 実施例の MEA840 の製造方法によれば、電解質層材料層 52 を構成する電極材料の粒子は、電解質層 21 上に配設されるのに先立って、成膜によって粒子間の結合力が高められているため、電解質層 21 に上に配設されたときに電解質層 21 が有する微細

孔内に入り込むのが抑えられる。したがって、カソード電極 824 と水素透過性金属層 22 とが短絡するのを防ぐことができる。

【0088】

D. 変形例:

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0089】

D1. 変形例 1:

既述した実施例の方法を組み合わせることによってカソード電極を形成することも可能である。例えば、第 9~11 実施例のいずれかの製造方法と、第 3~5 実施例のいずれかの製造方法とを組み合わせることができる。すなわち、電極を形成するための導電性粒子の大きさやペーストの粘度を調節したり、電極を形成するための導電層を予め形成しておくなどにより、微細孔内に電極材料が入り込むのを防止した製造方法と、カソード電極を形成するのに先立って微細孔内に絶縁性物質を充填しておく製造方法とを組み合わせることができる。これにより、カソード電極と水素透過性金属層との間の短絡を、より確実に防止可能となる。

【0090】

D2. 変形例 2:

図 1 に示した単セル 20 では、電解質層 21 を形成する際の基材となる水素透過性金属層 22 をアノード側に配設し、電解質層 21 上に形成する貴金属層をカソード電極としたが、アノード側の配置とカソード側の配置とを入れ替えることとしても良い。すなわち、既述したいずれかの実施例における水素透過性金属層 22 を燃料電池のカソード電極とし、電解質部 23 の電解質層 21 側に形成する貴金属層をアノード電極としても良い。この場合には、水素透過性金属層のカソード側にはさらに触媒層を設けることとしても良い。

【0091】

D3. 変形例 3:

あるいは、電解質層と水素透過性金属層とを備える電解質部において、電解質層および/または水素透過性金属層を、複数備えることとしても良い。図 13 は、5 層構造を有する MEA 940 を備える単セル 920 の構成の概略を現わす断面模式図である。MEA 940 は、5 族金属あるいは 5 族金属合金で形成された基材層 922 と、基材層 922 の両面に成膜されて電解質層 21 と同様の固体酸化物からなる電解質層 921, 925 と、さらにそれらの外面に設けられた Pd あるいは Pd 合金からなる被覆層 924, 926 と、を備えている。このような場合にも、本発明を適用することで同様の効果を得ることができる。すなわち、基材層 922 の両面にそれぞれ電解質層 921, 925 を形成した後、第 1 ないし第 11 実施例のいずれかにおけるカソード電極と同様の方法により、電解質層 921, 925 上にそれぞれ被覆層 926, 924 を形成すればよい。

【0092】

また、図 13 に示した構造においても種々の変形が可能であり、例えば、被覆層 924, 926 の一方または双方を省略してもよい。被覆層を設けない場合には、電解質層におけるガス流路側の面に触媒層を設けると共に、さらにその外側に、ガスセパレータと接するように、多孔質体からなる電極部材を配設すればよい。あるいは、図 13 に示した構造において、電解質層 921, 925 の一方を省略しても良い。

【0093】

実施例では、電極と水素透過性金属層との間の短絡防止について説明したが、上記のように導電性を有する複数の層あるいは複数の電解質層を備える燃料電池において、電極として働かない導電層を形成する際にも本発明を適用することができる。この場合にも、電解質層が有する微細孔に起因して、電解質層の基材である水素透過性金属層と、電解質層上に設けられた導電層との間が短絡するのを防止することができ、燃料電池内部の短絡によって電池性能が低下するのを防止する同様の効果が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0 0 9 4】

【図 1】 単セル 2 0 の構成の概略を表わす断面模式図である。

【図 2】 ME A 4 0 の製造工程を表わす説明図である。

【図 3】 カソード電極 2 4 を形成する様子を表わす説明図である。

【図 4】 第 2 実施例の燃料電池における ME A 4 0 の製造方法の要部を表わす説明図である。

【図 5】 ME A 1 4 0 の要部を拡大して示す断面模式図である。

【図 6】 ME A 2 4 0 の要部を拡大して示す断面模式図である。

【図 7】 第 5 実施例の ME A 3 4 0 を作製する工程を示す説明図である。

【図 8】 第 6 実施例の ME A 4 4 0 を作製する工程を示す説明図である。

【図 9】 第 7 実施例の ME A 5 4 0 を作製する工程を示す説明図である。

【図 1 0】 第 9 実施例の ME A 6 4 0 を作製する工程の要部を示す説明図である。

【図 1 1】 第 1 0 実施例の ME A 7 4 0 を作製する工程の要部を示す説明図である。

【図 1 2】 第 1 1 実施例の ME A 8 4 0 を作製する工程を示す説明図である。

【図 1 3】 ME A 9 4 0 を備える単セル 9 2 0 の構成の概略を現わす断面模式図である。

## 【符号の説明】

## 【0 0 9 5】

2 0, 9 2 0 …単セル

2 1 …電解質層

2 2 …水素透過性金属層

2 3 …電解質部

2 4, 5 2 4, 6 2 4, 7 2 4, 8 2 4 …カソード電極

2 7, 2 9 …ガスセパレータ

3 0 …単セル内燃料ガス流路

3 2 …単セル内酸化ガス流路

4 0, 1 4 0, 2 4 0, 3 4 0, 4 4 0, 5 4 0, 6 4 0, 7 4 0, 8 4 0, 9 4 0

…ME A

4 2 …絶縁性粒子

4 4 …絶縁性被膜

4 5 …金属層

4 6 …絶縁層

4 7 …微粒子

4 8 …保護層

5 0 …転写板

5 2 …電解質層材料層

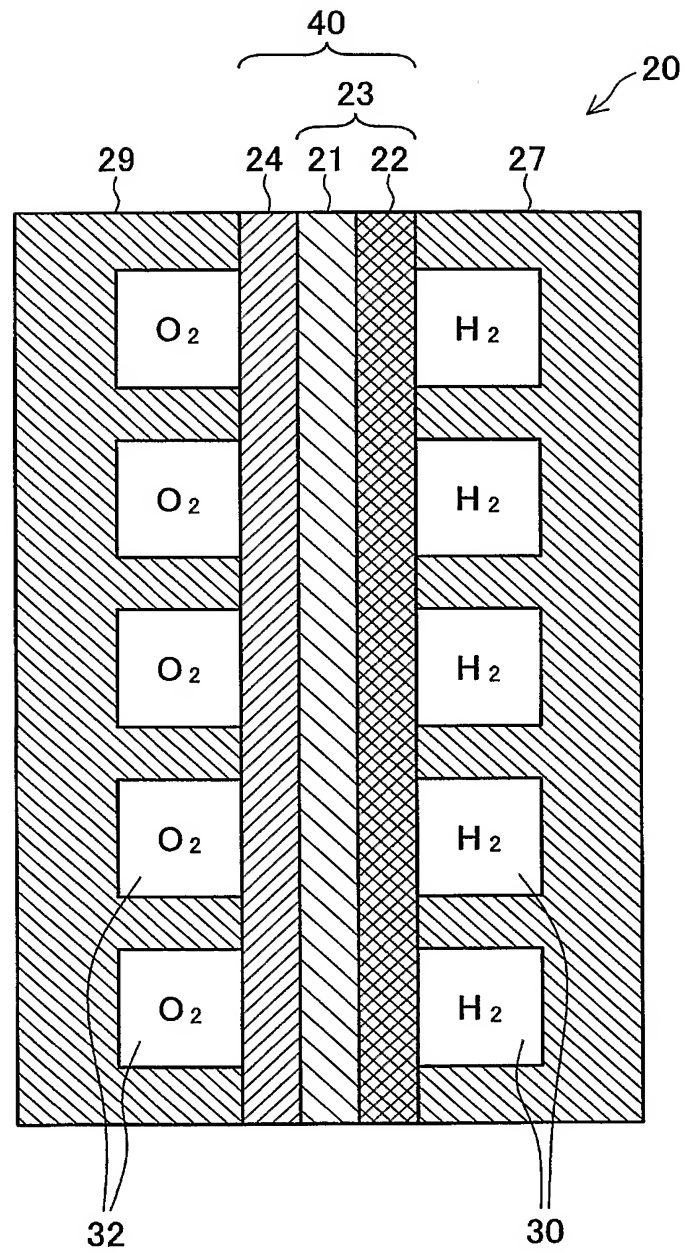
5 2 …電極材料層

9 2 1, 9 2 5 …電解質層

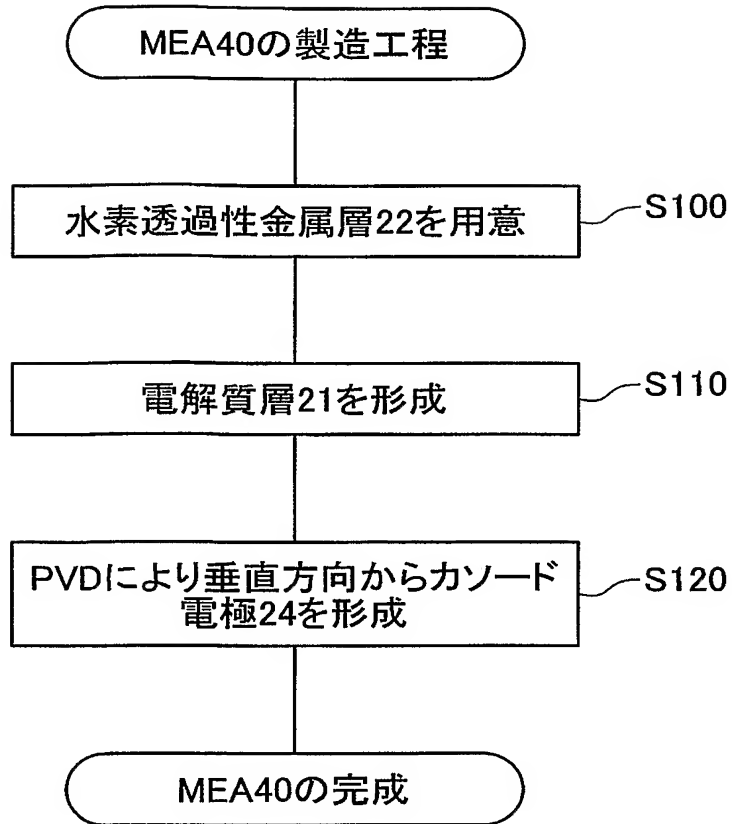
9 2 2 …基材層

9 2 4, 9 2 6 …被覆層

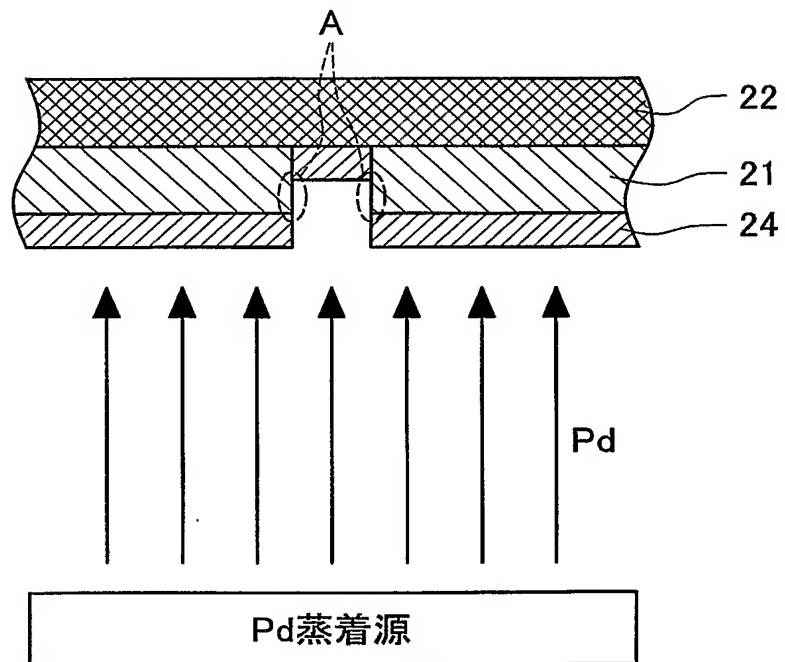
【書類名】 図面  
【図 1】



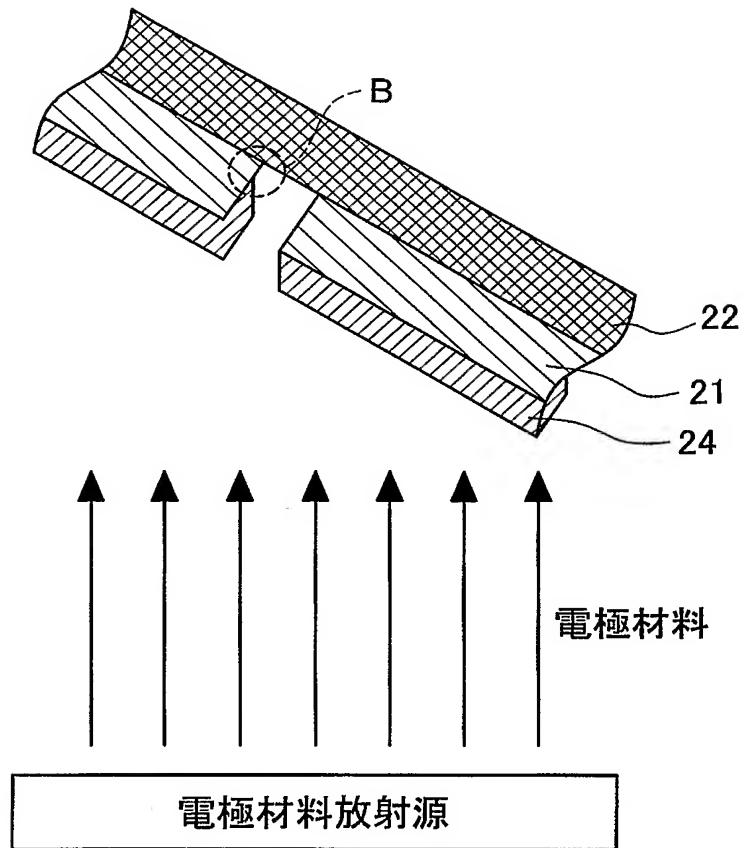
【図 2】



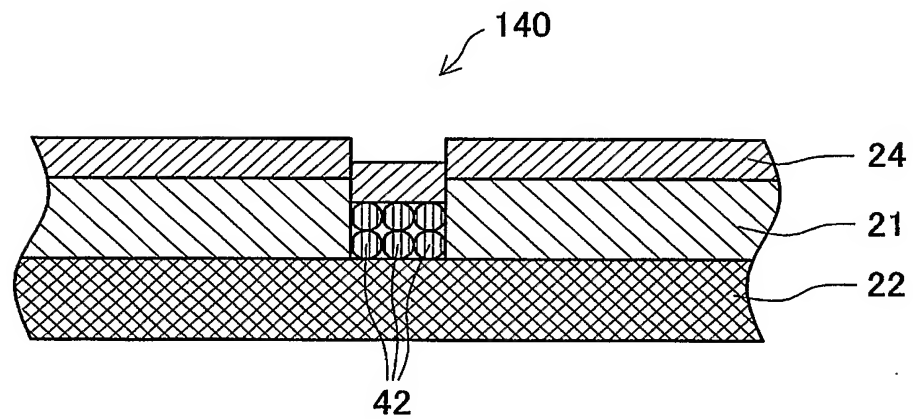
【図 3】



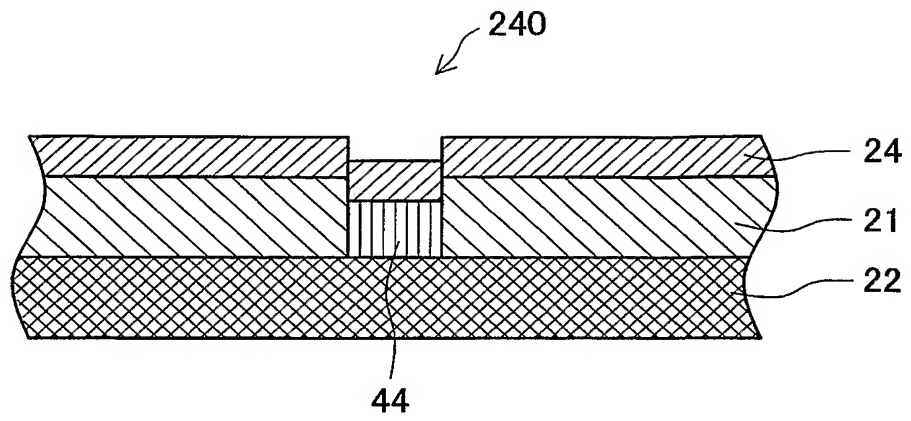
【図 4】



【図 5】



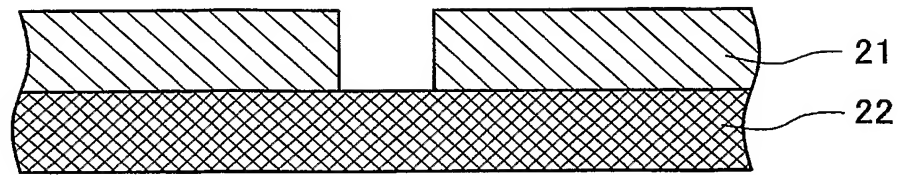
【図 6】



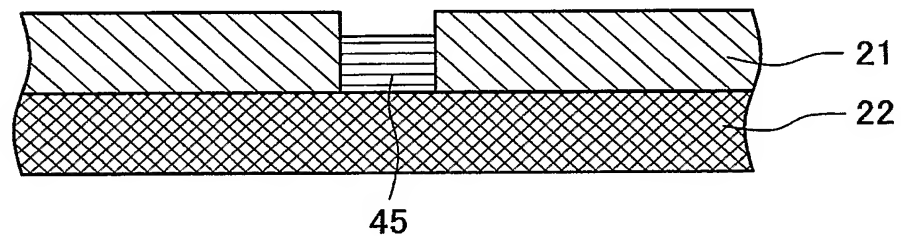


【図 7】

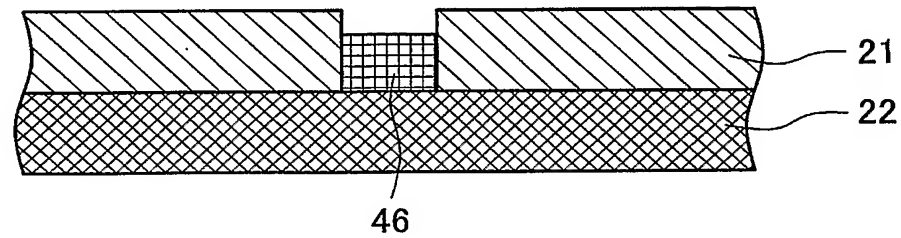
(A) 電解質部23を形成



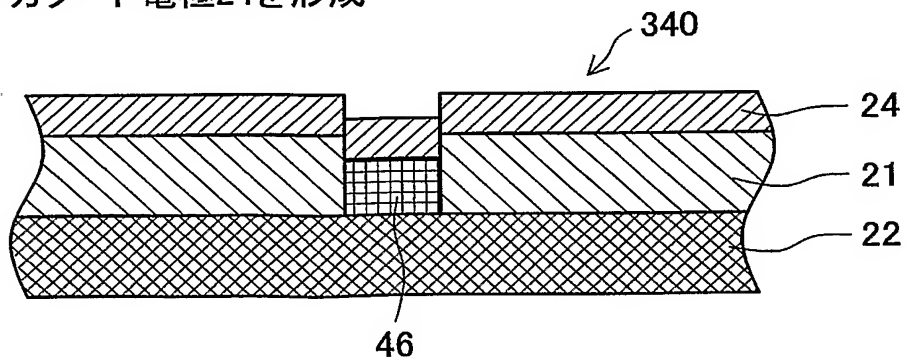
(B) 金属層45を形成



(C) 金属層45を酸化

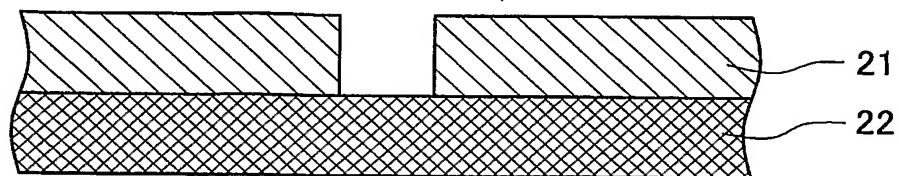


(D) カソード電極24を形成

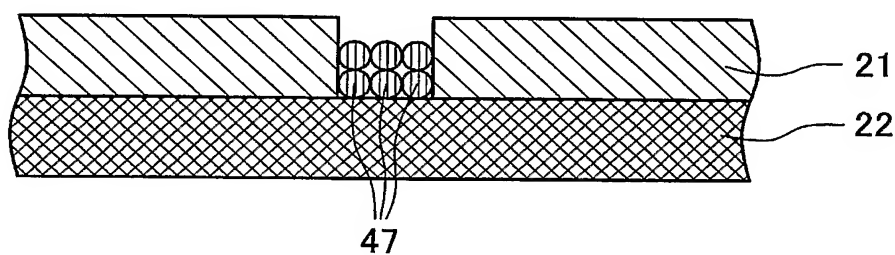


【図 8】

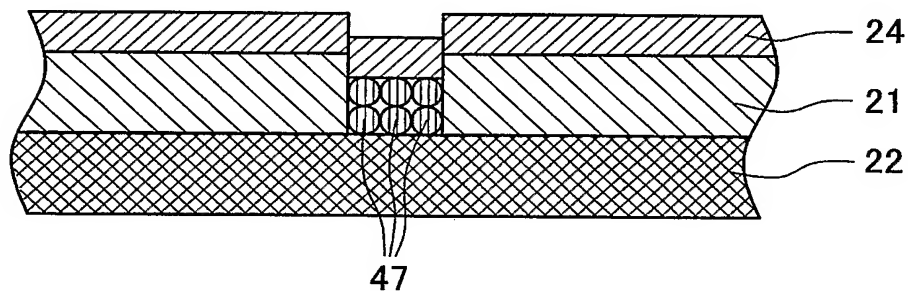
(A) 電解質部23を形成



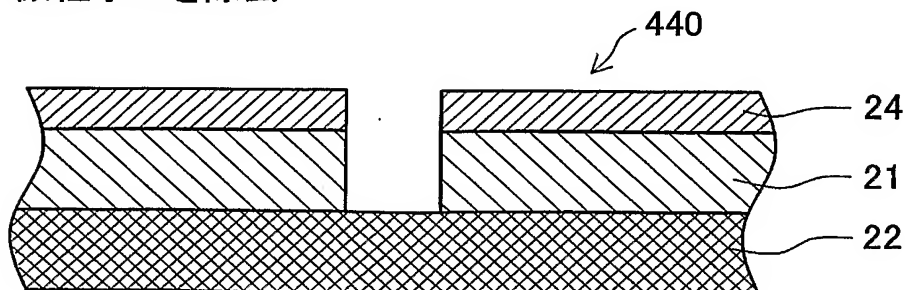
(B) 微粒子47を充填



(C) カソード電極24を形成

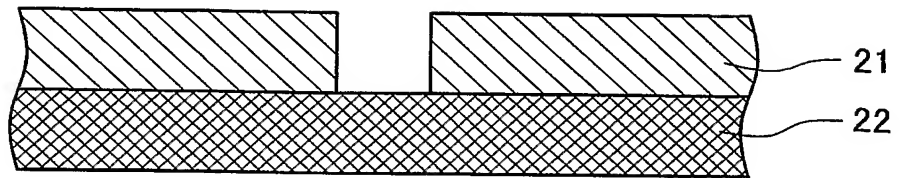


(D) 微粒子47を除去

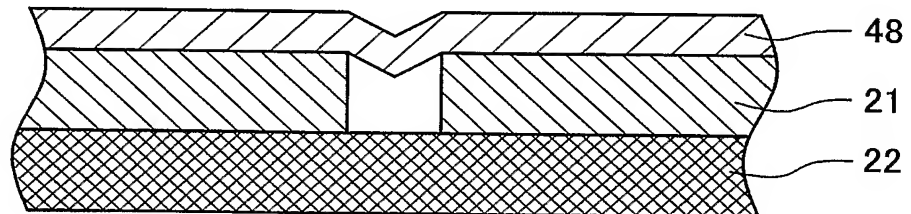


【図 9】

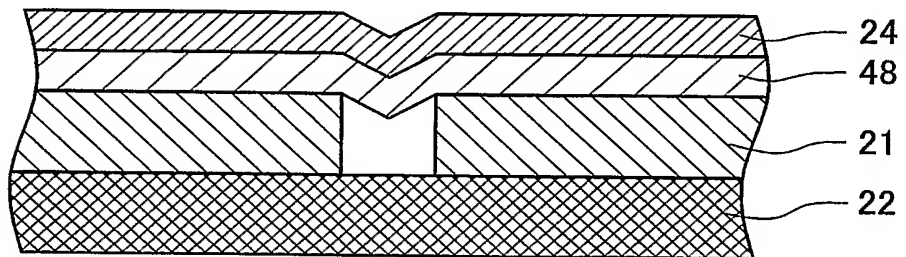
(A) 電解質部23を形成



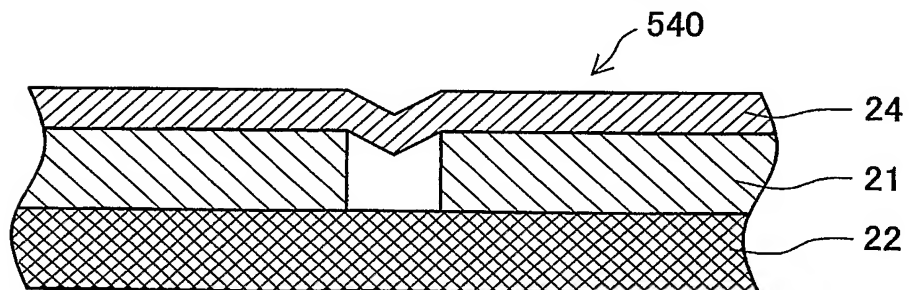
(B) 保護層48を形成



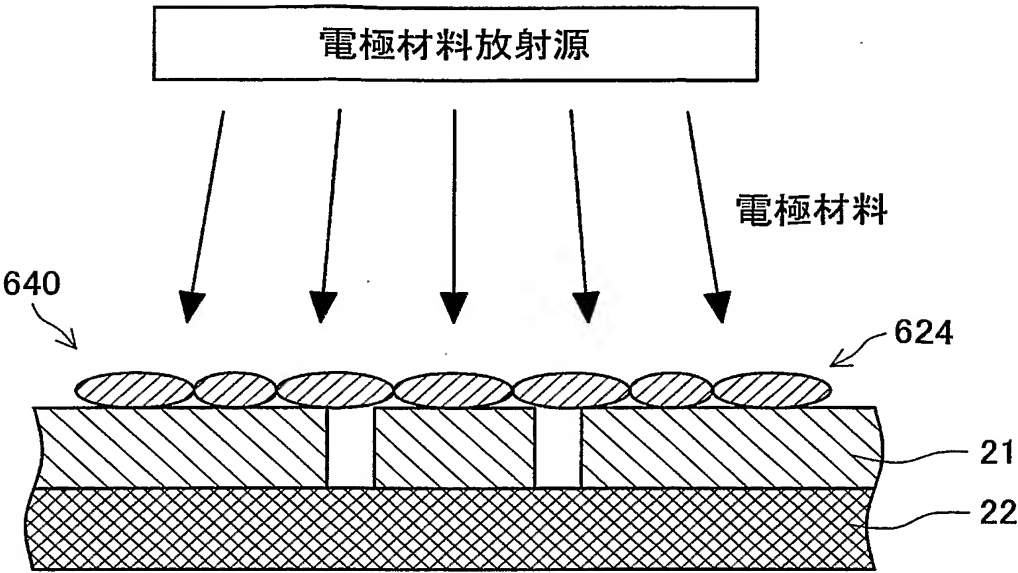
(C) カソード電極24を形成



(D) 保護層48の除去とカソード電極24の焼結

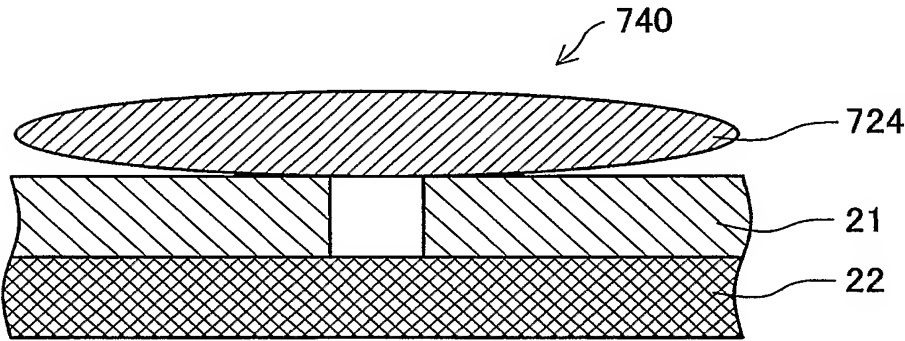


【図 10】

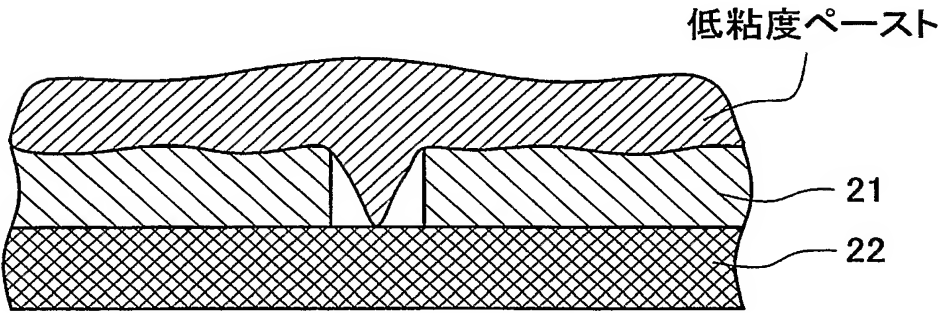


【図 11】

(A)

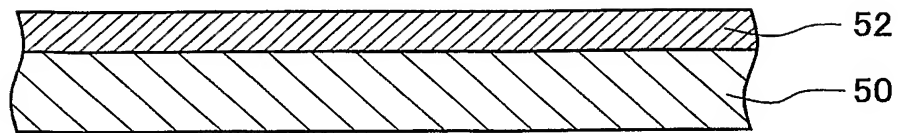


(B)

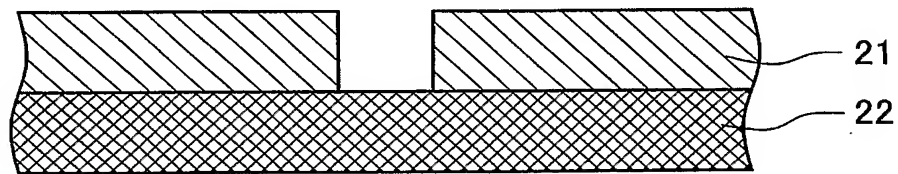


【図 12】

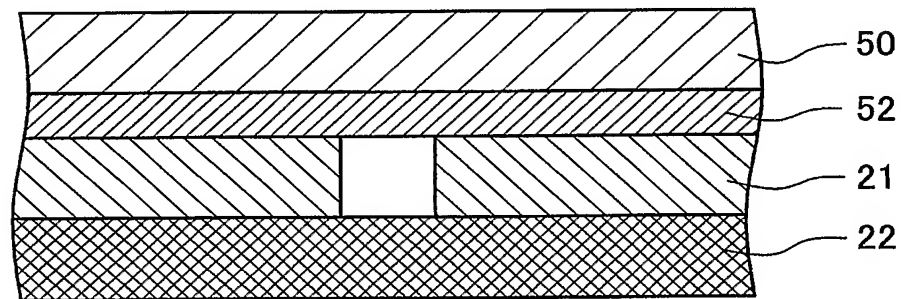
(A) 電極材料層52を成膜



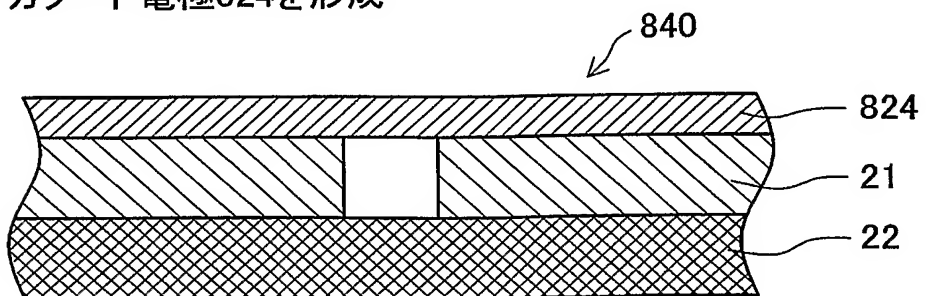
(B) 電解質部23を形成



(C) 電極材料層52を転写

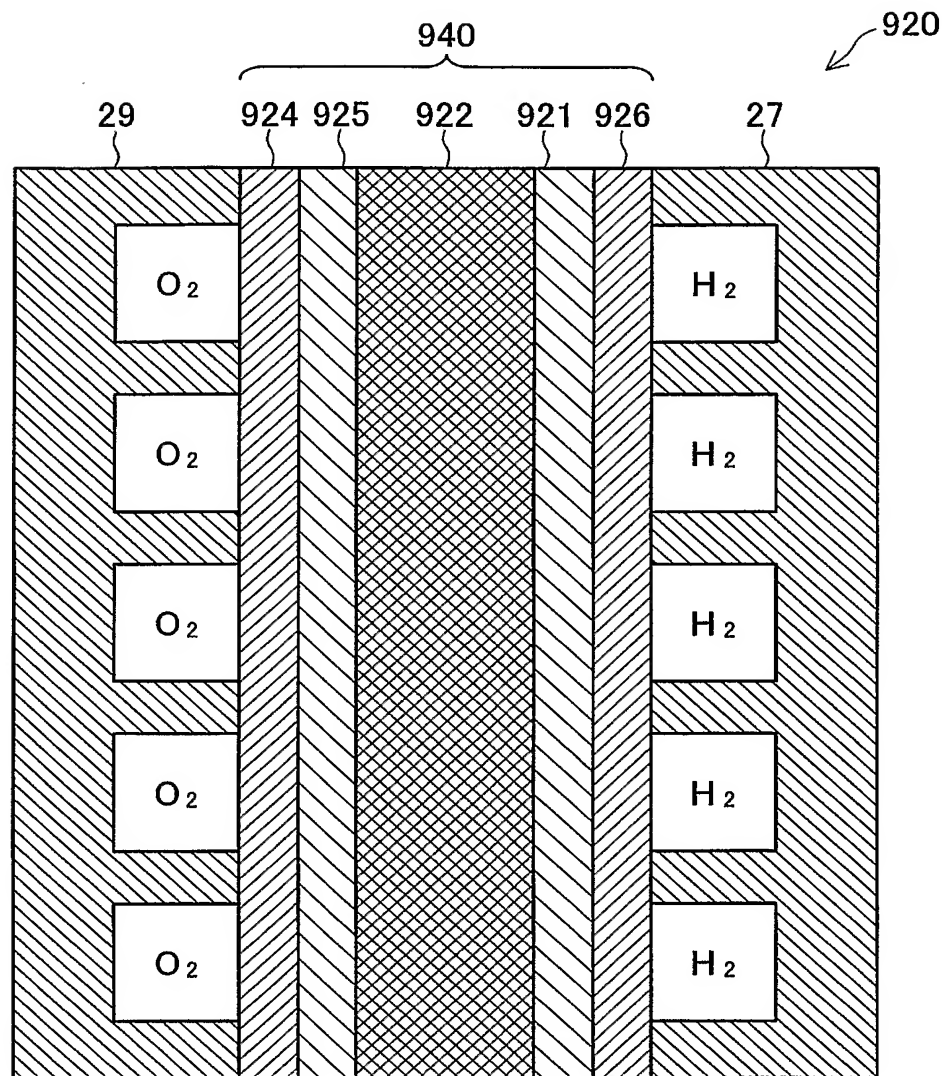


(D) カソード電極524を形成



46

【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解質層に発生する微細孔に起因して燃料電池内部で短絡が生じるのを防止する。

【解決手段】 水素透過性金属を含有する水素透過性金属層と、該水素透過性金属層上に配設されると共にプロトン伝導性を有する電解質層と、を備える燃料電池を製造する際に、まず、水素透過性金属層 22 上に電解質層 21 を形成する。その後、電解質層 21 上に、導電性を有すると共に、水素透過性金属層 22 との間の電氣的な接続を遮断するようにカソード電極 24 を形成する。このようなカソード電極 24 は、電解質層 21 上に向かって、電解質層 21 に垂直な方向に Pd を放出し、電解質層 21 よりも薄い Pd 層を形成することによって得られる。

【選択図】 図 3



特願 2 0 0 3 - 4 0 8 4 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社